

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭61-37975

⑥ Int. Cl.<sup>4</sup>B 01 J 13/02  
B 41 M 5/12

識別記号

1 1 2

庁内整理番号

8317-4G  
6771-2H

⑭ 公告 昭和61年(1986)8月27日

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 マイクロカプセル製造法

⑯ 特 願 昭54-99658

⑰ 公 開 昭56-24040

⑱ 出 願 昭54(1979)8月4日

⑲ 昭56(1981)3月7日

⑳ 発 明 者 石 黒 守 高砂市高砂町栄町105番地 三菱製紙株式会社中央研究所内

㉑ 発 明 者 瀧 上 充 高砂市高砂町栄町105番地 三菱製紙株式会社中央研究所内

㉒ 出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内三丁目4番2号

㉓ 代 理 人 野 田 栄 三

審 査 官 岡 田 万 里

㉔ 参 考 文 献 特開 昭52-156775(JP, A)

1

2

## ㉕ 特許請求の範囲

1 多価イソシアネートを溶解した疎水性液体を乳化剤を含む水溶液中の微小滴状に乳化させた後、界面にて皮膜形成させるマイクロカプセル製造法において、乳化剤を含む水溶液中にチオ酸塩を添加することを特徴とするマイクロカプセル製造法。

2 チオ酸塩がチオ硫酸塩である特許請求の範囲第1項記載のマイクロカプセル製造法。

3 チオ酸塩がチオシアン酸である特許請求の範囲第1項記載のマイクロカプセル製造法。

## 発明の詳細な説明

本発明は、疎水性微小滴を、不溶性の高分子皮膜で被覆してなるマイクロカプセル製造法に関するものである。さらに詳しくは、多価イソシアネートと活性水素をもつ化合物例えば、アミン類、アルコール類、水等との界面重合法による疎水性液体を内蔵したマイクロカプセル製造法に関し、乳化液にチオ酸塩を含ませて乳化液の保存による粘度上昇を防止したものである。

本発明によるマイクロカプセル化法により、香料、医薬品、液晶、染料等のマイクロカプセル化が可能であり、とりわけ電子供与性無色発色剤を含む疎水性液体を内蔵するマイクロカプセルは、ノーカーボン紙用マイクロカプセルとして有用で

ある。

マイクロカプセル化法については、従来より数多くの例が報告されており、疎水性物質を化学的あるいは物理化学的にカプセル化する方法として、

1 ゼラチンによるコアセルベーション法(米国特許第2800457号、同2800458号明細書など)

2 外相(水相)より皮膜を形成するin situ法(特公昭36-9168号、同47-23165号、特開昭48-57892号、同51-9079号、同54-25277号など)

3 内相と外相間の皮膜形成反応を利用した界面重合法

等が、有力な方法として知られている。

本発明は、3の界面重合法を利用したカプセル化に関するものである。

界面重合法を利用して、疎水性液体をカプセル化する方法としては、数多く知られており、例えば特公昭38-19574号記載の水-油界面に、重合する分子が集中するようにその各分子中に親油基と親水基とを共有する合成樹脂の、初期重合物を特に油に溶解して極性溶媒中に分散させた後、重合促進剤を添加してその作用により、各油滴の外周から重合を進行させて不溶化せしめる方法。特公昭42-446号記載のイソシアネート残有ポリウ

3

レタンを添加した疎水性液体を、環式ジアミンを添加した水中に微小滴状に乳化し、両液体の界面で、イソシアネート残有ポリウレタンと環式ジアミンを添加した水中に、微小滴状に乳化し両液体の界面でイソシアネート残有ポリウレタンと環式ジアミンを反応させて、両液体に不溶性の重合物を生成し油滴をカプセル化する方法。英国特許第1091141号明細書記載の多価イソシアネートモノマーを含む油性液を、極性液体中に分散乳化させた後、多価アミン、もしくは多価ヒドロキシ化合物を添加し両液体の界面で多価イソシアネートモノマーと多価アミンを反応させ、カプセル壁を形成させる方法。また特公昭49-45133号記載においては、多価イソシアネートと反応し、高分子物質を生成する第2の壁膜形成物質を油相側に添加したものであり、このようなやり方も界面重合法に含める。

これら界面重合法によるマイクロカプセルの製法は、通常、多価イソシアネート等を溶解した疎水性液体を、乳化剤あるいは分散剤を含んだ水中に分散乳化し、その後多価アミン等を加えて反応させて生成させる。この場合使用される分散剤あるいは、乳化剤としては、ゼラチン、あるいはその変性したもの、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム、カゼイン、レシチン、でんぷん、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ブルロニック系界面活性剤、シヨ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ロート油、ポリオキシエチレン硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等が挙げられる。

前記、界面重合法、とりわけ多価イソシアネートを利用した界面重合法に於ては、多価イソシアネートと活性水素を有する化合物とが著しく反応性に富むものであるため、乳化効程中に困難が生じる場合が多い。すなわち、多価イソシアネートを含む疎水性液体を乳化剤を含む水溶液中で分散させた際、多価イソシアネートと水が反応してしまい、液の粘度が上昇し、はなはだしい場合には液全体のゲル化を導く。これに対し

- 乳化温度を低温にする。
- 乳化剤を含む水溶液を酸性にする。

4

○ 乳化を極力、短時間で終了する。  
等の改良法が考えられるが、どれも完全な反応制御にはならず、少なからず乳化中に、多価イソシアネートと水が反応してしまう。また工業的にこれら全ての条件を満たすことも困難である。乳化中に、多価イソシアネートと水が、必要以上に反応してしまうことにより、

- 1 粒子径のコントロールが困難となる、
- 2 カプセル皮膜が不均一になり緻密性に欠ける、
- 3 エマルジョン崩壊により、内相油が誘離し、マイクロカプセルとしての商品価値が損われる、
- 4 液の粘度が上昇し、又はゲル化し取り扱いにくくなる、

等の欠点を生じるために、乳化中に多価イソシアネートと水との反応による粘度上昇を極力制御することは、多価イソシアネートを、カプセル皮膜の原料として用いるカプセル化法においては、是非とも必要な条件となる。

本発明の目的は、界面重合法による、疎水性液体のマイクロカプセル製造法において、乳化工程中の多価イソシアネートと水との反応を制御することにある。優れた皮膜を有するマイクロカプセルを得ることにある。このマイクロカプセルは、皮膜が緻密であるため、特に、ノーカーボン紙用の電子供与性発色剤を含むマイクロカプセルに適している。

本発明は、多価イソシアネートと活性水素を有する化合物との、皮膜形成反応を利用したマイクロカプセル化法において乳化工程中の粘度上昇の制御剤として、乳化剤を含む水溶液中にチオ酸塩を添加することを特徴としている。

乳化剤を含む水溶液中に、チオ酸塩を添加することにより、乳化工程中の液の粘度上昇が防止できるために、長時間の乳化また常温での乳化が可能になり、所望の粒径にコントロールすることが容易となり、微細かつ均一な粒径が得られ易くなり、またチオ酸塩の及ぼす皮膜形成阻害は全く見られず、強度、耐熱性、耐久性、耐溶剤性等において、優れた性能を有する皮膜が形成された。

多価イソシアネートと水の反応停止剤として、他種の塩例えば、亜硫酸塩、過硫酸塩、次亜塩素酸塩、感塩素酸塩、亜硝酸塩、リン酸塩等を用い

5

てみたが、十分な反応停止効果を有するものは得られず、またこれらの塩は、電子供与性発色剤を発色させ、得られた乳化液の色の着色がひどく、使用不可能なものが多かった。

しかしながらチオ酸塩のみが反応停止剤としての効果が著るしく、また電子供与性発色剤とも安定に共存しきわめて有用なものであった。

化学的に、なぜチオ酸塩のみが、効果があるのはよくわからないが、チオ酸塩のもつ還元力があるいは関係しているとも考えられる。しかし、従来より界面重合マイクロカプセル化法において、この様な物質が粘度上昇防止に効果があるとは全く知られてなかつたことである。

チオ酸塩としては、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸カリウム、チオ炭酸アンモニウム、チオ炭酸ナトリウム、チオ炭酸カリウム、チオアンモナン酸ナトリウム、チオアンチモン酸アンモニウム、チオ亜ヒ酸カリウム、チオ亜ヒ酸ナトリウム、等が好ましい例として挙げられるが、この中で特に好ましいものとして、チオ硫酸ナトリウムとチオ硫酸アンモニウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムが挙げられる。これらチオ酸塩の、乳化剤を含む水溶液中の濃度は0.1~2.0%の範で使用し、好ましくは0.5~10.0%の濃度で用いられるのが望ましい。

本発明における一般的なマイクロカプセル製造法は

- 1 多価イソシアネートの疎水性液体への溶解過程、
  - 2 乳化剤とチオ酸塩の水溶液調製、
  - 3 乳化剤とチオ酸塩を含む水溶液への疎水性液体の乳化過程、
  - 4 多価イソシアネートを両相に不溶化せしめ、疎水性液体を被覆する過程、
- なる4過程に分けられる。

疎水性液体と多価イソシアネートの重量比として通常100:1~1:1の範囲で使用する。

本発明に用いられる多価イソシアネートは、イソシアネートモノマーとして、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,

6

4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4-ジイソシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレン-1, 3-ジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 4-ジイソシアネート、等が挙げられる。

多価イソシアネートプレポリマーとしては、ヘキサメチレンジイソシアネートとヘキサントリオールの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールの付加物、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、キシレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、等が挙げられこれらは単独、又は組み合わせて用いられる。

乳化剤とチオ酸塩を含む水溶液のpHは、通常1.0~7.0なる酸性領域で調整する。pHの調整は通常、水酸化ナトリウム水溶液、アンモニア水、塩酸、酢酸等を用いるが、特に限定はされない。

乳化時の温度は、通常40℃以下で行ない、好ましくは、30℃以下で行なう。

乳化粒子径は20μ未満、好ましくは3~10μの範囲を揃えることが望ましい。

多価イソシアネートと反応し皮膜を形成する活性水素を有する化合物として、多価アミン類では、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、トリエチレントラミン、パラフェニレンジアミン、ピペラジン、ジエチレントリアミン、エポキシ樹脂のアミン付加物等があり、これらは、単独あるいは組み合わせて用いられる。

多価アルコール類として、カテコール、レゾルシン、3, 4-ジヒドロキシトルエン、2, 4-ジヒドロキシエチルベンゼン、1, 3-ナフタレンジオール、1, 5-ナフタレンジオール、0-0'ビフェノール、p-p'ビフェノール、1-1'ビフェン-2-ナフトール、ビスフェノールA、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタレンジオール等がある。

こうして調製されたマイクロカプセルは、ノー

7

カーボン紙用マイクロカプセルとして特に有効であつた。

ノーカーボン紙用マイクロカプセルとしての疎水性溶媒、電子供与性発色剤、電子吸引性顕色剤は公知であり疎水性溶媒としてはパラフィン油、綿実油、大豆油、コーン油、オリーブ油、ヒマシ油、魚油、豚脂油、塩素化パラフィン、塩素化ジフェニル、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリブチルフオスフェート、トリクレチルフオスフェート、ジブチルマレエート、 $O$ -ジクロルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、アルキル化ナフタレン、ベンジルアルコール等が公知であるが、好ましくは、 $1$ -フェニル- $1$ -キシリルエタン（商品名、SAS、N-296、日本石油化学）、ポリ（ $1$ -4）イソプロピルナフタレン（商品名、KMCオイルクレハ化学）を主成分として用いることが好ましい。

電子供与性発色剤としては、 $3$ ， $3$ -ビス（ $p$ -ジメチルアミノフェニル）- $6$ -ジメチルアミノフタリドいわゆるクリスタルバイオレットラクトン、 $3$ ， $3$ -ビス（ $p$ -ジメチルアミノフェニル）フタリド、 $3$ -( $p$ -ジメチルアミノフェニル)- $3$ -( $1$ ， $2$ -ジメチルインドール- $3$ -イル)フタリド、 $3$ -( $p$ -ジメチルアミノフェニル)- $3$ -( $2$ -メチルインドール- $3$ -イル)フタリド、 $3$ -( $p$ -ジメチルアミノフェニル)- $3$ -( $2$ -フェニルインドール- $3$ -イル)フタリド、 $3$ ， $3$ -ビス（ $9$ -エチルカルバゾール- $3$ -イル)- $5$ -ジメチルアミノフタリド、 $4$ ， $4'$ -ビス- $3$ -ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、 $N$ -ハロフェニル-ロイコオーラミン、 $N$ - $2$ ， $4$ ， $5$ -トリクロロフェニルロイコオーラミン、ローダミンB-アニリノラクタム、 $3$ -ジメチルアミノ- $7$ -メトキシフルオラン、 $3$ -ジエチルアミノ- $7$ -クロロフルオラン、 $3$ -ジエチルアミノ- $6$ ， $8$ -ジメチルフルオラン、 $3$ -ジエチルアミノ- $7$ -メチルアミノフルオラン、 $3$ -ジエチルアミノ- $6$ -メチル- $7$ -アニリノフルオラン、 $3$ - $N$ -メチル-シクロヘキシル-アミノ- $6$ -メチル- $7$ -アニリノフルオラン、 $3$ ， $7$ -ジメチルアミノフルオランベンゾイルロイコメチレンブルー、 $p$ -ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー、 $3$ -メチル-スピロジナフトピラン、 $3$ -エチル-スピロジナフト

8

ピラン、 $3$ ， $3'$ -ジクロロ-スピロジナフトピラン、 $3$ -プロピル-スピロジベンゾピラン、等、多くの発色剤が知られており、これらは単独又は組み合わせて使用し得る。

又、これらの電子供与性発色剤と反応して発色像を形成する、電子受容性顕色剤としては、無機酸性物質として酸性白土、活性白土、アクバルガイト、カオリン、ケイ酸アルミ等、フェノール系顕色剤として、各種アルキル置換フェノール、 $4$ ， $4$ -( $1$ -メチルエチリデン)-ビスフェノール、各種置換フェノール・アルデヒド重合体等、芳香族、カルボン酸系顕色剤と安息香酸、クロル安息香酸、トルイル酸、サリチル酸、 $5$ -tret-ブチルサリチル酸、 $3$ ， $5$ -ジ-tret-ブチルサリチル酸、 $3$ ， $5$ -ジ-( $\alpha$ -メチル、ベンジル)サリチル酸、あるいは、これらの金属塩等が知られており、これらも単独あるいは、組み合わせて使用し得る。

通常、電子供与性発色剤を含む疎水性溶液と多価イソシアネートの重量比として、好ましくは、 $100:1 \sim 1:1$ の範囲で使用する。また、電子供与性発色剤の疎水性溶液中の濃度は、通常 $1.0\% \sim 20.0\%$ の範囲で使用し得る。調製されたマイクロカプセルは、公知の接着剤、緩衝剤、添加剤等とともに、適当な濃度に調液し塗抹等の手段により、メーカー紙を得る。次に、本発明の実施例を述べる、本発明は、実施例にのみ限定されるものではない。

#### 実施例 1

電子供与性発色剤として、 $2g$ のクリスタルバイオレットラクトンと $1g$ のベンゾイルロイコメチレンブルーを、SAS、N-296オイル（日本石油化学、商品名） $97g$ の溶解した後、皮膜形成物質として、 $10g$ のコロネートHL（日本ポリウレタン社、脂肪族多価イソシアネート）と補助溶媒として、酢酸エチル $30g$ を添加溶解した。この油性溶液をゴーセノールNM-300（日本合成化学、商品名、ポリビニルアルコール） $5g$ と、チオ硫酸ナトリウム $0.5g$ を溶解しpHを $3.0$ に設定した。乳化剤水溶液 $100g$ に激しく攪拌しながら添加し、直径 $4 \sim 10\mu$ の疎水性液滴を形成した。乳化終了後 $1g$ のヘキサメチレンジアミンと $1.8g$ の固体水酸化ナトリウムを溶解した水溶液 $100g$ を加え系の温度を $60^\circ C$ にした。この間pHは $9.5$ 付

近に保たれる。この温度下で、1時間反応させると疎水性液滴のまわりにポリ尿素樹脂が形成され疎水性溶液を被覆するマイクロカプセルが得られた。

上記カプセル化工程中、液全体に適当な攪拌さえ加えておけば、活性水素を有する化合物を含む水溶液を、いかなる速度で加えようとも、エマルジョン粒子の凝集、液のゲル化は生じず粒径の均一な、かつ膜質良好なカプセルが得られる。

#### 実施例 2

実施例 1 における発色剤を含む油性溶液 100g に、8g のスミジュール N (住友バイエルウレタン社商品、脂肪族イソシアネート) を溶解した。この油性液体をゼラチン 6g とチオシアン酸アンモニウム 1.0g を溶解し pH を 3.5 に設定した。乳化剤水溶液に、はげしく攪拌しながら添加し、直径 4~10 $\mu$  の疎水性液滴を形成した。乳化終了後 1.5g のエビキユア T (シエル石油化学商品名、エポキシ樹脂のアミン付加物) と固体水酸化ナトリウム 2.0g を溶解した水溶液 100g を加え系の温度を 65 $^{\circ}$ C にした。この間 pH は 9.5 付近に保たれる。

この温度下で反応を 1 時間行なうと、疎水性液滴のまわりに、ポリ尿素樹脂が形成され、疎水性溶液を含むマイクロカプセルが得られた。このマイクロカプセルを紙の上に塗抹乾燥し加圧時発色良好なノーカーボン紙用上用紙が得られた。この上用紙は 140 $^{\circ}$ C 3 時間の耐熱試験でも発色能力の低下は全く見られなかった。

#### 実施例 3

実施例 2 に於けるチオシアン酸アンモニウム 1.0g をチオ硫酸ナトリウム 1.0g としたほかは、実施例 2 と同様にカプセル化をおこなった所、同様に耐熱試験でも発色能力の低下は見られなかった。

#### 比較例 1

実施例 1 と同様の乳化法でチオ硫酸ナトリウムを乳化剤を含む水溶液中に添加しなかった場合、10 乳化時間が 3 分を過ぎると乳化液の粘度が極端に上昇し始め 10 分で液全体がゲル化した。

#### 比較例 2

比較例 1 と同様の乳化法で、チオ硫酸ナトリウムを、乳化剤を含む水溶液中に添加せず、かつ、15 乳化温度を 20 $^{\circ}$ C 以下に保った場合、乳化時間が 10 分を過ぎると、疎水性液滴のまわりに、皮膜が形成され始め、それ以上乳化を行なうと、乳化粒子が俵状にゆがみ始め乳化困難であつた。

第 1 図は比較例 1 (A)、実施例 1 (B)、実施例 2 (C)、実施例 3 (D) の乳化液を放置しその粘度を経時的に測定したグラフである (粘度は東京計器製 B 型粘度計による値である) が、これからわかるように、比較例に比べて本発明方法に係わる実施例 1, 2, 3 では粘度の安定性が極めて良好である。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は乳化液の経過時間に対する粘度を示すグラフである。

## 第 1 図

